

WEST**End of Result Set**

Generate Collection

L2: Entry 1 of 1

File: DWPI

Aug 18, 1988

DERWENT-ACC-NO: 1988-258234

DERWENT-WEEK: 198837

COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: New 1,4-diketeto 3,6-di:aryl pyrrolo-3,4-C-pyrrole cpds. - used as fluorescent dyestuff with fluorescence, stability, Stokes shift and quantum yield

INVENTOR: LANGHALS, H

PRIORITY-DATA: 1987DE-3713459 (February 5, 1987), 1987DE-3703495 (February 5, 1987)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
DE 3713459 A	August 18, 1988		000	

INT-CL (IPC): C08F 2/48; C09B 57/00; C09B 67/54; C09K 11/06; F21K 2/06; F21V 9/16; G01T 1/20; H01J 1/63; H01L 21/66; H01L 29/28; H01L 31/04; H01S 3/20

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 3713459A

BASIC-ABSTRACT:

New 1,4-diketeto-3,6-diaryl-pyrrolo(3,4-c) pyrroles (I), esp. the dyestuffs 1,4-diketeto-3,6-diphenyl -pyrrolo-(3,4-c)pyrrole (IA), 1,4-diketeto-3,6-bis(4'-tert.-butyl phenyl)-pyrrolo(3,4-c)pyrrole (IB), 1,4-diketeto-3,6-di(3',5'- -butylphenyl)-pyrrolo(3,4-c) pyrrole (IC) and 1,4-diketeto-3,6-di(2'-methylphenyl) pyrrolo(3,4-c)pyrrole (ID) and the corresp. 1,4-diketeto-2,5-dimethyl 3,6-diaryl- pyrroles (II) are of formulae (I) and (II). R = one or two tert.-butyl gps., 3-21C sec. alkyl, 4-31C tert.-alkyl, 3-50C cycloalkyl or 1-(1-10C)alyl--(3 -50C)-cycloalkyl; esp. (A) R = phenyl; (B) R = 4-tert.-butylphenyl; (C) R = 3,5-di-tert.-butylphenyl; (D) R = 2-methylphenyl. The prepn. of (I) and (II) (not claimed) is deccribed in the text..

USE/ADVANTAGE - (I) and (II) are claimed for use in dyestuff lasers; in highly sensitive fluorescence analysis as tracer in biochemical, medical, geological, technical and scientific applications; in scintillato rs; in optical light collector systems; in fluorescence solar collectors in fluorescence-activated displays in cold light sources for light-induced polymerisation in plastics prodn.; for material test, e.g. in semiconduct or circuit mfr.; for testing microstructures of integrated semiconductor devices; as photoconductors; in dry copying systems, laser printers and other copying systems in photographic processes; in displays, illumination or image converter systems stimulated by electrons, ions or UV radiation, e.g. in Braun or fluorescent-tubes; as component of integrated semiconductor circuits either as such or together with other semiconductors, e.g. as an epitaxial film; and in chemiluminescence systems, e.g. illuminating rods, immunoassay or other analytical processes. The dyestuffs with tert.-butyl substits., i.e. (IB), (IC), (IIB) and (IIC), are readily soluble, have a high fluorescence potential and great photostability and also show a large Stokes shift of up to 70 nm with fluorescence quantum yields up to 95%.

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①⑫ **Offenlegungsschrift**
①⑪ **DE 37 13459 A 1**

②① Aktenzeichen: P 37 13 459.0
②② Anmeldetag: 5. 2. 87
④③ Offenlegungstag: 18. 8. 88

⑤① Int. Cl. 4:
C 09 B 57/00

C 09 B 67/54
C 09 K 11/06
C 08 F 2/48
H 01 S 3/20
F 21 K 2/06
G 01 T 1/204
H 01 L 31/04
H 01 L 29/28
H 01 L 21/66
H 01 J 1/63
F 21 V 9/16
// G 03 G 5/06

Behördeneigentum

DE 37 13459 A 1

⑦① Anmelder:
Langhals, Heinz, Prof. Dr., 8012 Ottobrunn, DE

⑥② Teil aus: P 37 03 495.2

⑦② Erfinder:
gleich Anmelder

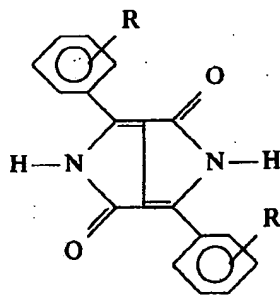
⑤④ **Lichtechte, leichtlösliche Diketopyrrolopyrrol-Fluoreszenzfarbstoffe**

Die Darstellung und Verwendung von lichtechten, leichtlöslichen Diketopyrrolopyrrol-Fluoreszenzfarbstoffen wird beschrieben. Es werden von den Farbstoffen Fluoreszenzquantenausbeuten bis zu 95% bei Stokes-Shifts bis zu 70 nm erreicht.

DE 37 13459 A 1

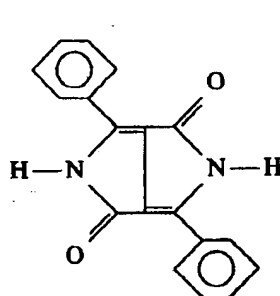
Patentansprüche

1. 1,4-Diketopyrrolo(3,4-c)pyrrole mit der allgemeinen Struktur 1,

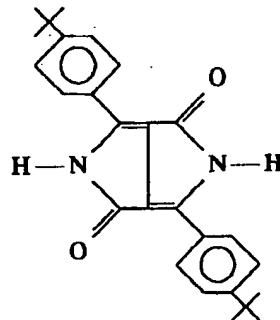


(1)

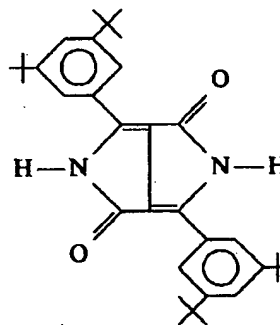
worin R je ein oder zwei tert-Butylgruppen, sekundäre Alkylreste mit mindestens 3 bis 21 C-Atomen, tert-Alkylreste mit mindestens 4 bis 31 C-Atomen, Cycloalkylreste mit mindestens 3 bis 50 C-Atomen oder 1-Alkyl-cycloalkylreste mit mindestens 1 bis 10 C-Atomen in den Alkylgruppen und mindestens 3 bis 50 C-Atomen in den Cycloalkylgruppen bedeutet, bevorzugt die Farbstoffe 1a bis 1d.



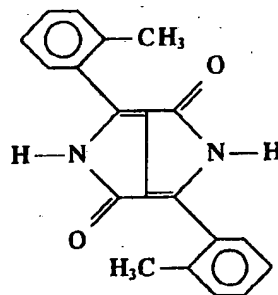
(1a)



(1b)

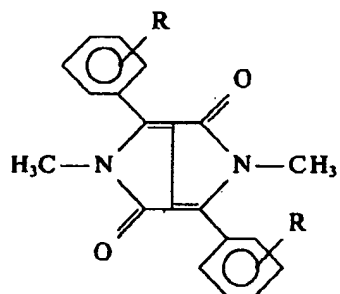


(1c)

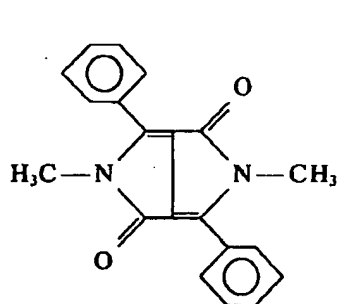


(1d)

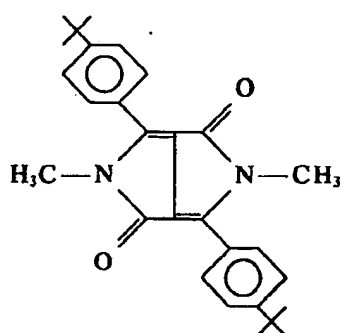
2. 1,4-Diketo-2,5-dimethylpyrrolo(3,4-c)pyrrole mit der allgemeinen Struktur 2, worin R die unter Anspruch 1 genannten Reste bedeutet, bevorzugt die Farbstoffe 2a bis 2d.



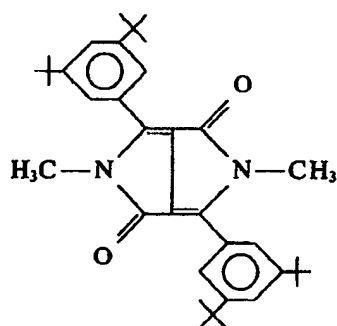
(2)



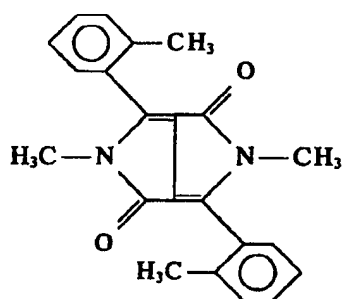
(2a)



(2b)



(2c)



(2d)

3. Verwendung der Farbstoffe nach Anspruch 1 oder 2 in Farbstoff-Lasern.
4. Verwendung der Farbstoffe nach Anspruch 1 oder 2 in hochempfindlichen Nachweisverfahren auf der Basis der Fluoreszenz (siehe C. Aubert, J. Fünfschilling, I. Zschokke-Gränacher und H. Langhals, Z.Analyt.Chem. 320, 361 [1985]).
5. Verwendung der Farbstoffe nach Anspruch 1 oder 2 als Tracer bei biochemischen, medizinischen, geologischen, technischen und wissenschaftlichen Anwendungen.
6. Verwendung der Farbstoffe nach Anspruch 1 oder 2 in Szintillatoren.
7. Verwendung der Farbstoffe nach Anspruch 1 oder 2 in optischen Lichtsammelsystemen.
8. Verwendung der Farbstoffe nach Anspruch 1 oder 2 in Fluoreszenz-Solarkollektoren (siehe H. Langhals, Nachr.Chem.Tech.Lab. 28, 716 [1980]).
9. Verwendung der Farbstoffe nach Anspruch 1 oder 2 in Fluoreszenz-aktivierten Displays (siehe W. Greubel und G. Baur, Elektronik 26, 6 [1977]).
10. Verwendung der Farbstoffe nach Anspruch 1 oder 2 in Kaltlichtquellen zur lichtinduzierten Polymerisation zur Darstellung von Kunststoffen.
11. Verwendung der Farbstoffe nach Anspruch 1 oder 2 zur Materialprüfung, z. B. bei der Herstellung von Halbleiterschaltungen.
12. Verwendung der Farbstoffe nach Anspruch 1 oder 2 zur Untersuchung von Mikrostrukturen von integrierten Halbleiterbauteilen.
13. Verwendung der Farbstoffe nach Anspruch 1 oder 2 als Photoleiter.
14. Verwendung der Farbstoffe nach Anspruch 1 oder 2 in Trockenkopiersystemen, Laserdruckern und anderen Aufzeichnungssystemen (Xerox-Verfahren).
15. Verwendung der Farbstoffe nach Anspruch 1 oder 2 in fotografischen Verfahren.
16. Verwendung der Farbstoffe nach Anspruch 1 oder 2 in Anzeige-, Beleuchtungs- oder Bildwandlersysteme.

men, bei denen die Anregung durch Elektronen, Ionen oder UV-Strahlung erfolgt, z. B. in Braunschien Röhren oder in Leuchtstoffröhren.

17. Verwendung der Farbstoffe nach Anspruch 1 oder 2 als Teil einer integrierten Halbleiterschaltung, Verwendung der Farbstoffe als solche oder in Verbindung mit anderen Halbleitern z. B. in Form einer Epitaxie.

18. Verwendung der Farbstoffe nach Anspruch 1 oder 2 in Chemilumineszenzsystemen, z. B. in Chemilumineszenz-Leuchtstäben, in Lumineszenzimmoassays oder anderen Lumineszenznachweisverfahren.

Beschreibung

Für viele Anwendungen werden Fluoreszenzfarbstoffe mit großen Stokes-Shifts benötigt, so z. B. für Farbstoff-Laser und Fluoreszenz-Solarkollektoren. Große Stokes-Shifts können zum Erstaunen bei den 1,4-Diketo-pyrrolo(3,4-c)pyrrolen 1 und 2 erreicht werden. Diese Farbstoffe wurden bisher als ausgesprochen lichtechte Pigmente eingesetzt. Über Fluoreszenzeigenschaften der Farbstoffe war aber nichts bekannt. Substituiert man diese Farbstoffe mit tert-Butylgruppen, so erhält man leichtlösliche Farbstoffe, 1b bis 1c und 2b bis 2c, mit einem erstaunlich hohen Fluoreszenzpotential bei einer großen Photostabilität. Es wurden außerdem überraschend große Stokes-Shifts von bis zu 70 nm bei Fluoreszenz-quantenausbeuten bis zu 95% gefunden.

Die Darstellung hochreiner Fluoreszenzfarbstoffe ist für alle Fluoreszenzanwendungen wichtig, denn es müssen u. a. Fluoreszenzquencher entfernt werden. Die Reinigung der Farbstoffe stellte aber in der Vergangenheit ein erhebliches präparatives Problem dar, insbesondere bei der Darstellung größerer Mengen. Durch die erfolgreiche Anwendung der Methode der extraktiven Umkristallisation (siehe auch H. Langhals, Chem.Ber. 118, 4641 [1985]) konnte dieses Problem beseitigt werden, so daß die Farbstoffe nun nicht mehr in begrenzter Menge in hochreiner Form zur Verfügung stehen.

Die vorgestellten Farbstoffe weisen extreme Eigenschaften auf. Es ergeben sich dadurch breite Anwendungsmöglichkeiten, und es lassen sich mit den Farbstoffen in vielen Fällen technische Verbesserungen erreichen. Im einzelnen sind folgende Anwendungen zu nennen:

- Einsatz in Farbstoff-Lasern. Hier kommen die großen Photostabilitäten, die hohen Fluoreszenzquantenausbeuten und die guten Löslichkeiten, sowie die großen Stokes-Shifts zum Tragen. Der Betrieb der Farbstoff-Laser kann in bekannter Weise erfolgen.

- Einsatz in hochempfindlichen analytischen Nachweisverfahren (siehe C. Aubert, F. Fünfschilling, I. Zschokke-Gränacher und H. Langhals, Z.Analyt.Chem. 320, 361 [1985]) unter Verwendung der Fluoreszenz durch Laser-Anregung. Farbstoffe sind nach diesem Verfahren bei einer Verdünnung von 10^{-13} mol/l und einer absoluten Menge von 10^{-18} mol auf 5% genau quantitativ bestimmt worden. Der Einsatz der hier beschriebenen Farbstoffe ist auch für dieses Verfahren sehr vorteilhaft.

- Verwendung der Farbstoffe ganz allgemein als Tracer. Dies kann zum einen direkt durch einen Zusatz der Farbstoffe geschehen, die dann über das Fluoreszenzspektrum identifiziert und quantitativ bestimmt werden können. Es sind hier u. a. Anwendungen in der Geologie, in der Technik (z. B. bei der Produktionsüberwachung), in der Biochemie und Medizin (Ersatz von Radionukliden), in der analytischen Chemie und schließlich ganz allgemein in der Naturwissenschaft zu nennen. Vorteilhaft ist hier die große chemische Beständigkeit der Farbstoffe, die ein Ausbleichen auch in verdünnten Lösungen nicht befürchten läßt.

- Verwendung der Farbstoffe in Szintillationszählern zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung energiereicher Strahlung (z. B. radioaktive Strahlung). Hier kommt neben den großen Fluoreszenz-quantenausbeuten die große Beständigkeit der Farbstoffe zu Tragen.

- Aufgrund der besonderen Eigenschaften der Farbstoffe lassen sie sich allgemein in Lichtsammelsystemen verwenden. Hier ist zum einen der Fluoreszenz-Solarkollektor zu nennen (siehe z. B. H. Langhals, Nachr.Chem.Tech.Lab. 28, 716 [1980]), zum anderen das fluoreszenzaktivierte Display (W. Greubel und G. Baur, Elektronik 26, 6 [1977]).

- Verwendung der Farbstoffe in Flüssigkristallen: farbige Flüssigkristallanzeigen.

- Die Farbstoffe lassen sich ebenfalls vorteilhaft in Kaltlichtquellen einsetzen, in denen Infrarot-freie Fluoreszenzstrahlung verwendet wird. Diese Lichtstrahlung kann dann zur Aushärtung von Kunststoffen verwendet werden, bei der sich die Probe nicht aufheizen darf. Weitere Anwendungen solcher Kaltlichtquellen liegen in der Medizin und Zahnmedizin.

- Die Farbstoffe lassen sich bei der Materialprüfung bei der Herstellung von Halbleiterschaltungen verwenden, um z. B. in bekannter Weise Risse oder dergl. zu erkennen. Eine ähnliche Anwendung liegt in der Untersuchung von Mikrostrukturen von integrierten Halbleiter-bauelementen.

- Einsatz der Farbstoffe als Photoleiter. Hiermit im Zusammenhang steht die Verwendung in Trockenkopieren, Laserdruckern und anderen Aufzeichnungssystemen (Xerox-Verfahren), sowie bei Videokameras, bei denen die Bilderzeugung oder Aufzeichnung auf der Photoleitung des verwendeten Materials beruht.

- Verwendung der Farbstoffe bei fotografischen Verfahren, z. B. als Sensibilisatoren oder zur Bildentwicklung.

- Verwendung als Fluorophor in Beleuchtungs- und Einzeigeelementen, z. B. in Leuchtstoffröhren, in Braunschien Röhren und Fluoreszenzanzeigen.

- Verwendung als Halbleiter in integrierten Schaltungen, Anwendung der Epitaxie.

- Verwendung der Farbstoffe in passiven Anzeigeelementen für vielerlei Anzeige-, Hinweis- und Markierungszwecke, z. B. passive Anzeigeelemente, Hinweis- und Verkehrszeichen, wie Ampeln.

Die Farbstoffe werden vorzugsweise in einer Konzentration von 0.005 bis 0.5%, besonders bevorzugt in einer

Konzentration von 0.01 bis 0.1% bezogen auf das Gewicht eines Trägers eingesetzt.

Die Farbstoffe werden in einer Flüssigkeit oder in einem Festkörper gelöst, wobei, je nach Einsatzgebiet, verschiedene geometrische Formen in Frage kommen. Geeignete feste Medien, wie sie z. B. zum Sammeln von Licht in Verbindung mit Solarzellen und in passiven Anzeigeelementen eingesetzt werden, sind z. B. lichtdurchlässige optisch verwendbare Kunststoffe, wie Homo- und Copolymerisate der Acrylsäure und ihren Derivaten und der Methacrylsäure und ihren Derivaten oder Polycarbonate. Des weiteren können die Fluoreszenz-farbstoffe auch in einer Flüssigkeit angewendet werden, z. B. in einem Alkohol, Keton, Halogenkohlenwasserstoff, Ether, Ester, aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoff, Nitril, Amin, Nitroverbindung oder in Gemischen derrer. Bevorzugte Lösungsmittel sind beispielsweise Ethanol, Propanol, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Aceton, Cyclohexanon, Essigsäureethylester, Essigsäurebutylester, Toluol, Xylol, Chloroform, Perchloräthylen, Glykolmonomethylether, 1,1,1-Trichlorethan etc.

Beschreibung der Synthesen

1,4-Diketo-3,6-diarylpyrrolo[3,4-c]pyrrole

25.0 mmol des betreffenden Benzonitrils werden mit 8.42 g (75.0 mmol) Kalium-tert-butylat und 12 ml tert-Amylalkohol auf 108°C erhitzt und bei dieser Temperatur innerhalb von 2 h mit 2.27 g (13 mmol) Bernsteinsäurediethylester versetzt. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 h bei 108–110°C belassen und dabei der entstehende Ethylalkohol abdestilliert. Die Mischung läßt man auf 50°C abkühlen und versetzt dann langsam mit 35 ml Methanol, sowie mit 4.4 ml Eisessig (Temperatur unterhalb von 55°C).

Schwerlösliche Farbstoffe werden direkt mit einer D4-Glasfritte abgesaugt, zur Reinigung mit Methanol aufgeschlämmt und im Vakuum bei 75°C getrocknet.

Bei leichtlöslichen Farbstoffen wird im Vakuum bis zur Trockene eingedampft (0.02 Torr) und der Rückstand mit Methyl-tert-butyl-ether über Aluminiumoxid filtriert.

Zur Darstellung der analysenreinen Farbstoffe wird extraktiv umkristallisiert.

Ausbeuten, Elementaranalysen und physikalische Daten s. Tab. 1, spektroskopische Daten s. Tab. 2.

1,4-Diketo-2,5-dimethyl-3,6-diarylpyrrolo[3,4-c]pyrrole

10 mmol des betreffenden Diketopyrrolopyrrols werden in 180 ml Dimethylformamid mit 15 g (110 mmol) Kaliumcarbonat suspendiert und bei 120°C innerhalb einer 3/4 h mit einer Lösung von 22.35 g (120.0 mmol) p-Toluolsulfonsäureethylester in 40 ml Dimethylformamid versetzt. Die Mischung wird 1/2 h bei 135°C gerührt und nach dem Erkalten auf 500 ml Wasser gegossen. Der ausgefallene Farbstoff wird abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen umkristallisiert.

Ausbeuten, Elementaranalysen, physikalische und spektroskopische Daten s. Tab. 1 bis 3.

Tab. 1: 1,4-Diketo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole

Nr.	1,4-Diketo- pyrrolo[3,4-c]pyrrol	$\lambda_{max}^{a, b, c)}$	$\Delta \lambda^{a, c)}$ (TZ) ^{f)}	$\Phi^{c, d)}$ %	$c_s^{e)}$	$c_s^{e)}$
1	... 3,6-diphenyl ...	Abs. 496 Flu. 509	13 (2.3)	—	$8.4 \cdot 10^{-7} g)$ $2.27 \cdot 10^{-6} h)$	$8 \cdot 10^{-8} g)$ $3.66 \cdot 10^{-3} i)$
2	... 3,6-di(4'-tert-butylphenyl) ...	Abs. 502 Flu. 513	11 (1.6)	63	$6.38 \cdot 10^{-6} g)$ $2.63 \cdot 10^{-6} h)$	$1.6 \cdot 10^{-7} g)$ $1.26 \cdot 10^{-3} i)$
3	... 3,6-di(3'5'-di-tert-butylphenyl) ...	Abs. 500 Flu. 513	13 (1.2)	63	$0.102 g)$ $5.86 \cdot 10^{-4} h)$	$2.83 \cdot 10^{-4} g)$ $3.90 \cdot 10^{-4} i)$
4	... 3,6-di(2'-methylphenyl) ...	Abs. 448 Flu. 518	70 (9.7)	64		
5	... 2,5-dimethyl-3,6-di(2'-methyl- phenyl) ...	Abs. 439 Flu. 489	50 (4.8)	95		
6	... 2,5-dimethyl-3,6-diphenyl ...	Abs. 474 Flu. 523	49 (2.7)	54	$0.127 g)$ $3.15 \cdot 10^{-4} h)$	$2.14 \cdot 10^{-3} g)$ $2.68 \cdot 10^{-3} i)$
7	... 2,5-dimethyl-3,6-di-(4'-tert-butyl- phenyl) ...	Abs. 485 Flu. 528	43 (2.9)	53	$0.496 g)$ $7.76 \cdot 10^{-4} h)$	$4.35 \cdot 10^{-2} g)$ $1.26 \cdot 10^{-3} i)$
8	... 2,5-dimethyl-3,6-di-(3'5'-di-tert- butylphenyl) ...	Abs. 484 Flu. 525	41 (3.2)	56	$5.06 \cdot 10^{-2} g)$ $3.35 \cdot 10^{-5} h)$	$4.16 \cdot 10^{-3} g)$ $2.35 \cdot 10^{-5} i)$

a) In nm.

b) Abs.: Absorption, Flu.: Fluoreszenz.

c) In Chloroform.

d) Fluoreszenzquantenausbeute, bezogen auf Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetramethylester mit $\Phi = 0.96$ in Chloroform.

e) Sättigungskonzentration in mol/l bei 20° C, gemessen nach einer Woche Kontakt mit dem Bodenkörper.

f) Trennzahl nach H. Langhals, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 730 (1979).

g) In Toluol.

h) In Methanol.

i) In Dimethylsulfoxid.

Tab. 2: Ausbeuten, physikalische Daten und Elementaranalysen der Diketopyrrolopyrrole

Nr. ^{a)}	Ausb. %	Schmp. °C	R _F	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse		
					C	H	N
1	59	360 ^{b)}	0.50 ^{c)}	C ₂₀ H ₁₂ N ₂ O ₂ (288.3)	Ber.	74.99	4.20
					Gef.	74.83	4.28
2	46	360 ^{b)}	0.67 ^{c)}	C ₂₆ H ₂₄ N ₂ O ₂ (400.5)	Ber.	77.97	7.05
					Gef.	78.07	7.03
3	20	284–285 ^{b)}	0.89 ^{c)}	C ₃₄ H ₄₄ N ₂ O ₂ (512.7)	Ber.	79.65	8.65
					Gef.	79.66	8.49
4	7	290Z ^{b)}	0.46 ^{c)}	C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₂ (316.3)	Ber.	75.93	5.10
					Gef.	76.48	5.06
5	45	180–181 ^{d)}	0.72 ^{c)}	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₂ (344.4)	Ber.	76.72	5.85
					Gef.	76.85	5.78
6	69	233–234 ^{f)}	0.06 ^{c)}	C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₂ (316.3)	Ber.	75.93	5.10
					Gef.	75.78	5.00
7	67	246–247 ^{e)}	0.15 ^{c)}	C ₂₈ H ₃₂ N ₂ O ₂ (428.5)	Ber.	78.47	7.53
					Gef.	78.31	7.55
8	73	325–326 ^{g)}	0.47 ^{c)}	C ₃₆ H ₄₈ N ₂ O ₂ (540.8)	Ber.	79.96	8.95
					Gef.	79.96	8.95

^{a)} S. Tab. 1.^{b)} Toluol.^{c)} Toluol/Aceton 4 : 1.^{d)} Cyclohexan/Ethanol 5 : 1.^{e)} Chloroform.^{f)} Ethanol/Toluol 3 : 2.^{g)} Ethanol/Chloroform 2 : 1.

Tab. 3: Spektroskopische Daten der Diketopyrrolopyrrole

Nr.	IR (KBr) ^{a)} cm ⁻¹	UV/VIS (DMSO) λ_{\max} (lg ϵ)	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ -Werte	MS (70 eV) m/z
1	3144, 3056, 1639, 1610, 1569, 1502, 1456, 1203, 1144, 814, 770, 662	505 (4.50), 471 (4.38), 450 sh, 318 sh, 304 (4.11), 290 sh	7.58 (m; 6H, 3',4',5'-H), 8.46 (m; 4H, 2',6'-H), 11.35 (s; 2H, NH) ^{b)}	288 (M ⁺ , 100%), 260 (M ⁺ - CO, 5; $m^* = 235$), 248 (11), 189 (3), 157 (17), 155 (7), 144 (16), 129 (16), 116.5 (M ²⁺ , 10), 104 (21), 94.5 (5), 77 (C ₆ H ₅ ^c , 16)
2	3146, 2963, 1644, 1612, 1516, 1554, 1442, 1390, 1365, 844, 816	510 (4.63), 475 (4.48), 450 sh, 325 (4.19), 311 (4.21), 300 sh	1.36 (s; 18H, tert-Bu.), 7.64 (d, $J_{3,2'} = J_{5,6'} = 8.5$ Hz; 4H, 3',5'-H), 8.66 (d, $J_{2,3'} = J_{5,6'} = 8.5$ Hz; 4H, 2',6'-H) ^{c)}	400 (M ⁺ , 100%), 385 (M ⁺ - CH ₃ , 31), 370 (5), 355 (4), 340 (1), 329 (3; $m^* = 281$), 185 (8), 174 (7), 171 (7), 157 (14), 91 (6), 58 (5)
3	3231, 2964, 1653, 1616, 1583, 1457, 1394, 1364, 1148, 900, 743, 700	507 (4.55), 473 (4.40), 449 sh, 311 breit (4.13)	1.30 (s; 36H, tert-Bu.), 7.53 (t, $J_{4,2'} = J_{4,6'} = 2$ Hz; 2H, 4'-H), 8.03 (d, $J_{2,4'} = J_{6,4'} = 2$ Hz; 4H, 2',6'-H), 8.74 (s; 2H, NH) ^{d)}	512 (M ⁺ , 100%), 497 (M ⁺ - CH ₃ , 4; $m^* = 482$), 425 (4), 248.5 (M ²⁺ , 4), 241 (M ²⁺ - CH ₃ , 9; $m^* = 233.72$), 200 (5), 57 (28)
4	3161, 2985, 1644, 1616, 1593, 1490, 1413, 1187, 1144, 1117, 776, 735	453 (4.29), 480 sh, 430 sh	2.60 (s; 6H, CH ₃), 7.41 (m; 8H, 3',4',6'-H), 10.66 (s; breit, 2H, NH) ^{e)}	316 (M ⁺ , 100%), 299 (M ⁺ - OH, 22; $m^* = 282$), 287 (4), 158 (10), 143 (8), 130 (4), 118 (9), 91 (21), 65 (7)
5	2947, 1675, 1621, 1592, 1488, 1458, 1423, 1366, 1088, 1028, 803, 796, 759, 735, 638	442 (4.20)	2.39 u. 2.44 (s; 6H, CH ₃), 2.97 (s; 6H, NCH ₃), 7.26 (m; 8H, Aromaten-H), 2.36 u. 2.46 (s; 6H, CH ₃), 2.65 u. 2.68 (s; 6H, NCH ₃), 6.95 (m; 16H, Aromaten-H) ^{f)}	344 (M ⁺ , 100%), 327 (M ⁺ - OH, 21; $m^* = 311$), 315 (3), 212 (3), 184 (4), 172 (M ²⁺ , 13), 132 (20), 91 (8)
6	1671, 1604, 1496, 1564, 1447, 1422, 1367, 1094, 1050, 726, 640	486 (4.24), 291 (4.12)	3.27 (s; 6H, NCH ₃), 7.43 (m; 6H, 3',4',5'-H), 7.79 (m; 4H, 2',6'-H) ^{f)}	316 (M ⁺ , 100%), 301 (M ⁺ - CH ₃ , 4), 287 (13), 230 (5), 158 (8), 118 (M ²⁺ , 58), 115 (8), 105 (11), 91 (37), 77 (55), 65 (8), 63 (9), 57 (18)
7	2963, 1676, 1616, 1507, 1599, 1428, 1363, 1083, 1044, 839	487 breit (4.31), 307 breit (4.21)	1.36 (s; 18H, tert-Bu.), 3.32 (s; 6H, N-CH ₃), 7.48 (d, $J_{3,2'} = J_{5,6'} = 9$ Hz; 4H, 3',5'-H), 7.80 (d, $J_{6,5'} = J_{2,3'} = 9$ Hz; 4H, 2',6'-H) ^{g)}	428 (M ⁺ , 100%), 413 (M ⁺ - CH ₃ , 7), 383 (5), 371 (5), 357 (10), 206.5 (8), 199 (10), 185 (12), 171 (17), 158 (14), 144 (8), 116 (15), 91 (12), 77 (11), 57 (23), 41 (20)

Nr.	IR (KBr ^a) cm ⁻¹	UV/VIS (DMSO) λ_{max} (lg ϵ)	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ -Werte	MS (70 eV) m/z
8	2961, 1676, 1616, 1581, 1476, 1364, 1262, 1250, 1102, 1065, 881, 737, 881, 737, 678	489 (4.27), 475 sh, 305 (4.11)	1.39 (s; 36H, tert-Bu.), 3.33 (s; 6H, N(CH ₃), 7.51 (t, $J_{4,2'} = J_{4,6'} = 2$ Hz; 2H, 4'-H), 7.71 (d, $J_{6,4'} = J_{2,4'} = 2$ Hz; 4H, 2',6'-H) ^b)	540 (M ⁺ , 100%), 525 (M ⁺ - CH ₃ , 3, m ⁺ = 510), 453 (2), 311 (2), 270 (M ²⁺ , 6), 262.5 (3), 255 (5), 135 (7), 83 (18)
^a) Charakteristische Banden. ^b) [D ₆]-DMSO. ^c) [D ₇]-DMF. ^d) ¹³ C-NMR (CDCl ₃): δ = 31.32 (q; C(CH ₃) ₃), 35.11 (s; (CH ₃) ₃), 110.62 (s; C-3a, C-6a), 122.28 (d, C-2', C-6'), 126.64 (d, C-4'), 126.97 (s; C-1'), 145.15 (s; C-3, C-6), 151.84 (s; C-3', C-5'), 163.11 (s; C-1, C-4). ^e) ¹³ C-NMR (CDCl ₃): δ = 29.29 (q; NCH ₃), 109.16 (s; C-3a, C-6a), 127.88 (s; C-1'), 128.70 (d, C-3', C-5'), 129.03 (d, C-2', C-6'), 131.12 (d, C-4'), 148.45 (s; C-3, C-6), 162.47 (s; C-1, C-4). ^f) ¹³ C-NMR (CDCl ₃): δ = 29.44 (q; N-CH ₃), 31.08 (q; C(CH ₃) ₃), 35.08 (s; C(CH ₃) ₃), 108.92 (s; C-3a, C-6a), 125.19 (s; C-1'), 125.73 (d, C-3', C-5'), 128.88 (d, C-2', C-6'), 148.20 (s; C-3, C-6), 154.72 (s; C-4'), 162.62 (s; C-1, C-4). ^h) ¹³ C-NMR (CDCl ₃): δ = 29.74 (q; NCH ₃), 31.41 (q; C(CH ₃) ₃), 35.14 (s; C(CH ₃) ₃), 109.13 (s; C-1'), 123.67 (d, C-1'), 125.34 (d, C-4'), 127.34 (s; C-3, C-6), 151.23 (s; C-3', C-5'), 162.93 (s; C-1, C-4).				

- Leerseite -